PCT/EP200 5 / U 5 U 8 / 8 " | C |

Europäisches **Patentamt**

European **Patent Office** Office Européen des brevets

10/536679

EP03/50878

1.1 FEB 2004 PCT **WIPO**

Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterlagen stimmen mit der ursprünglich eingereichten Fassung der auf dem nächsten Blatt bezeichneten europäischen Patentanmeldung überein.

The attached documents are exact copies of the European patent application conformes à la version described on the following page, as originally filed.

Les documents fixés à cette attestation sont initialement déposée de la demande de brevet européen spécifiée à la page suivante.

Patentanmeldung Nr.

Patent application No. Demande de brevet n°

02406046.9

PRIORITY DOCUMENT SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Der Präsident des Europäischen Patentamts;

For the President of the European Patent Office Le Président de l'Office européen des brevets p.o.

R C van Dijk

BEST AVAILABLE COPY





Office européen des brevets



Anmeldung Nr:

Application no.: 02406046.9

Demande no:

Anmeldetag:

Date of filing: 02.12.02

Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

Ciba Specialty Chemicals Holding Inc. Klybeckstrasse 141 4057 Basel SUISSE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention: (Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung. If no title is shown please refer to the description. Si aucun titre n'est indiqué se referer à la description.)

Raektivfarbstoffe, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung

In Anspruch genommene Prioriät(en) / Priority(ies) claimed /Priorité(s) revendiquée(s)
Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/Classification internationale des brevets:

C09B/

Am Anmeldetag benannte Vertragstaaten/Contracting states designated at date of filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE SI SK

Reaktivfarbstoffe, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Reaktivfarbstoffe, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zum Färben oder Bedrucken von textilen Fasermaterialien.

Die Praxis des Färbens mit Reaktivfarbstoffen hat in neuerer Zeit zu erhöhten Anforderungen an die Qualität der Färbungen und die Wirtschaftlichkeit des Färbeprozesses geführt. Infolge dessen besteht weiterhin ein Bedarf nach neuen Reaktivfarbstoffen, welche verbesserte Eigenschaften, insbesondere in bezug auf die Applikation, aufweisen.

Für das Färben werden heute Reaktivfarbstoffe gefordert, die eine ausreichende Substantivität haben und die zugleich eine gute Auswaschbarkeit der nicht fixierten Anteile aufweisen. Sie sollen ferner eine gute färberische Ausbeute aufweisen und hohe Reaktivität besitzen, wobei insbesondere Färbungen mit hohen Fixiergraden geliefert werden sollen. Von den bekannten Farbstoffen werden diese Anforderungen nicht in allen Eigenschaften erfüllt.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, neue, verbesserte Reaktivfarbstoffe für das Färben und Bedrucken von Fasermaterialien zu finden, welche die oben charakterisierten Qualitäten in hohem Masse besitzen. Die neuen Farbstoffe sollten sich vor allem durch hohe Fixierausbeuten und hohe Faser-Farbstoff-Bindungsstabilitäten auszeichnen. Sie sollten ferner Färbungen mit guten Allgemeinechtheiten, beispielsweise Licht- und Nassechtheiten, ergeben.

Es hat sich gezeigt, dass mit den weiter unten definierten neuen Farbstoffen die gestellte Aufgabe weitgehend gelöst wird, insbesondere wenn man die Farbstoffe zum Färben von synthetischen Polyamidfasermaterialien einsetzt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Reaktivfarbstoffe der Formel

$$\begin{array}{c} O & NH_2 \\ O & HN \\ O &$$

worin

 R_1 unsubstituiertes oder gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl bedeutet, R_2 Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder Sulfo ist, Z_1 für einen Rest der Formel

 $-SO_2-Y \\ -CO-NH-(CH_2)_k-SO_2-Y \\ -NH-CO-CH(Hal)-CH_2-Hal \\ -NH-CO-C(Hal)=CH_2$ (2d)

steht, worin

Hal Chlor oder Brom bedeutet,

Y Vinyl oder einen Rest -CH₂CH₂-U steht und U eine alkalisch abspaltbare Gruppe ist, k die Zahl 2, 3, 4, 5 oder 6 bedeutet,

n die Zahl 0, 1 oder 2 ist, und

m für die Zahl 0 oder 1 steht.

Die erfindungsgemässen Farbstoffe der Formel (1) sind faserreaktiv. Unter faserreaktiven Verbindungen sind solche zu verstehen, die mit den Hydroxylgruppen der Cellulose, den Amino-, Carboxy-, Hydroxy- oder Thiolgruppen bei Wolle und Seide, oder mit den Amino- und gegebenenfalls mit den Carboxygruppen von synthetischen Polyamiden unter Bildung kovalenter chemischer Bindungen zu reagieren vermögen.

C₁-C₄-Alkyl R₁ ist beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl oder Isobutyl, vorzugsweise Methyl oder Ethyl und insbesondere Ethyl. Der Alkylrest R₁ ist unsubstituiert oder z.B. durch Hydroxy, Sulfo, Sulfato, Cyano oder Carboxy substituiert. Bevorzugt ist der unsubstituierte Rest.

Als C₁-C₄-Alkyl kommt für R₂ z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl oder Isobutyl, vorzugsweise Methyl oder Ethyl und insbesondere Methyl, in Betracht.

Als C₁-C₄-Alkoxy kommt für R₂ z.B. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, Isopropoxy, n-Butoxy, sek.-Butoxy, tert.-Butoxy oder Isobutoxy, vorzugsweise Methoxy oder Ethoxy und insbesondere Methoxy, in Betracht.

Als Halogen kommt für R₂ z.B. Fluor, Chlor oder Brom, vorzugsweise Chlor oder Brom und insbesondere Chlor, in Betracht.

Als alkalisch abspaltbare Gruppe U kommt z.B. -Cl, -Br, -F, -OSO₃H, -SSO₃H, -OCO-CH₃, -OPO₃H₂, -OCO-C₆H₅, -OSO₂-C₁-C₄-Alkyl oder -OSO₂-N(C₁-C₄-Alkyl)₂ in Betracht. Bevorzugt ist U eine Gruppe der Formel -Cl, -OSO₃H, -SSO₃H, -OCO-CH₃, -OCO-C₆H₅ oder -OPO₃H₂, insbesondere -Cl oder -OSO₃H und besonders bevorzugt -OSO₃H.

Beispiele für geeignete Reste Y sind dementsprechend Vinyl, β-Brom- oder β-Chlorethyl, β-Acetoxyethyl, β-Benzoyloxyethyl, β-Phosphatoethyl, β-Sulfatoethyl und β-Thiosulfatoethyl. Y steht bevorzugt für Vinyl, β-Chlorethyl oder β-Sulfatoethyl, insbesondere für Vinyl oder β-Sulfatoethyl und ganz besonders für Vinyl.

Im erfindungsgemässen Reaktivfarbstoff der Formel (1) bedeutet R₂ bevorzugt C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Sulfo, insbesondere Sulfo.

Im erfindungsgemässen Reaktivfarbstoff der Formel (1) ist Hal bevorzugt Brom.

Bevorzugt steht m für die Zahl 1.

Bevorzugt steht n für die Zahl 0 oder 1, insbesondere für die Zahl 0.

Bevorzugt bedeutet m die Zahl 1 und n die Zahl 0.

Bevorzugt steht k für die Zahl 2 oder 3, insbesondere für die Zahl 2.

Im erfindungsgemässen Reaktivfarbstoff der Formel (1) ist Z₁ bevorzugt ein Rest der Formel (2a) oder (2b), insbesondere der Formel (2a), worin für die Variablen die zuvor angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten.

Der Reaktivfarbstoff der Formel (1) ist bevorzugt ein Farbstoff der Formel

worin

 Z_1 die oben angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen hat und die Zahlen 2' und 3' die möglichen Bindungspositionen der Sulfogruppe und die Zahlen 3 und 4 die möglichen Bindungspositionen von Z_1 angeben.

Bevorzugt ist die Sulfogruppe in der 2'-Position gebunden.

Bevorzugt ist Z₁ in der 3-Position gebunden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung von Reaktivfarbstoffen der Formel (1), welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man eine Verbindung der Formel

$$\begin{array}{c} O & NH_2 \\ O & HN \\ O & HN \\ (HO_3S)_m & NH_2 \end{array} \tag{2}$$

und eine Verbindung der Formel

$$H = \begin{bmatrix} R_2 \\ T \end{bmatrix}_n$$

$$R_1$$
(3)

mit Cyanurchlorid umsetzt, wobei für R_1 , R_2 , Z_1 , m und n die oben angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten.

Da die einzelnen Verfahrensschritte in unterschiedlicher Reihenfolge, gegebenenfalls auch gleichzeitig, ausgeführt werden können, sind verschiedene Verfahrensvarianten möglich. Im allgemeinen führt man die Umsetzung schrittweise durch, wobei sich die Reihenfolge der einfachen Reaktionen zwischen den einzelnen Reaktionskomponenten vorteilhafterweise nach den besonderen Bedingungen richtet. So wird z.B. in etwa ein Moläquivalent eines Amins der Formel (3) mit in etwa einem Moläquivalent Cyanurchlorid umgesetzt und das erhaltene Produkt anschliessend mit in etwa einem Moläquivalent einer Verbindung der Formel (2) kondensiert. In einer anderen Verfahrensvariante wird z.B. in etwa ein Moläquivalent einer Verbindung der Formel (2) mit in etwa einem Moläquivalent Cyanurchlorid umgesetzt und die erhaltene Mischung anschliessend mit in etwa einem Moläquivalent eines Amins der Formel (3) kondensiert.

Die einzelnen Kondensationsreaktionen erfolgen z.B. gemäss an sich bekannter Verfahren, in der Regel in wässriger Lösung, bei einer Temperatur von z.B. 0 bis 50°C, insbesondere 0 bis 10°C, und einem pH-Wert von z.B. 1 bis 10, insbesondere 1 bis 7.

Das Endprodukt kann gegebenfalls noch einer Umwandlungsreaktion unterzogen werden. Eine solche Umwandlungsreaktion ist beispielsweise die Überführung einer vinylierbaren Reaktivgruppe im Rest Z_1 in ihre Vinylform z.B. durch Behandeln mit verdünnter Natronlauge, wie z.B. die Überführung der β -Sulfatoethylsulfonyl- oder β -Chlorethylsulfonyl-gruppe in den Vinylsulfonylrest oder die Überführung der α,β -Dihalogenpropionylaminogruppe in den α -Halogenacryloylaminorest. Solche Reaktionen sind an sich bekannt. Solche Umwandlungsreaktionen erfolgen in der Regel in neutralem bis alkalischem Medium bei einer Temperatur von z.B. 20 bis 70°C, bei einem pH-Wert von z.B. 6 bis 14.

Die Verbindungen der Formeln (2) und (3) sind bekannt oder können in Analogie zu bekannten Verfahren hergestellt werden.

Die erfindungsgemässen Reaktivfarbstoffe der Formel (1) eignen sich zum Färben oder Bedrucken von stickstoffhaltigen oder hydroxylgruppenhaltigen Fasermaterialien, Papier oder Leder, wie z.B. textilen Fasermaterialien aus Cellulose, Seide und insbesondere Wolle oder synthetischen Polyamiden.

Bevorzugt ist das Färben oder Bedrucken von natürlichen oder synthetischen Polyamidfasermaterialien, insbesondere synthetischen Polyamidfasermaterialien.

Die Reaktivfarbstoffe der Formel (1) ergeben egale, brillante Färbungen mit guten Allgemeinechtheiten, insbesondere guter Reib-, Nass-, Nassreib- und Lichtechtheit. Ferner zeichnen sie sich durch gleichmässigen Farbaufbau, ein gutes Aufziehvermögen, hohe Reaktivität, gutes Fixiervermögen und ein sehr gutes Aufbauvermögen aus. Die erfindungsgemässen Farbstoffe sind gut wasserlöslich und gut mit anderen Farbstoffen kombinierbar.

Zum Gegenstand der vorliegenden Erfindung gehört auch ein Verfahren zum Färben oder Bedrucken von hydroxylgruppenhaltigen oder stickstoffhaltigen Fasermaterialien, vozugsweise natürlichen oder synthetischen Polyamidfasermaterialien und insbesondere synthetischen Polyamidfasermaterialien, worin man mindestens einen Reaktivfarbstoff der Formel (1) verwendet, worin für R₁, R₂, Z₁, m und n die oben angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten; zusammen mit mindestens einem Reaktivfarbstoff ausgewählt aus der Gruppe der Formeln

$$(SO_3H)_{1-2} = N - (R_{11})_{0-2} R_8 R_9 (R_{10})_s$$

$$(SO_3H)_{1-2} = N - (R_{11})_{0-2} R_8 (R_{10})_s$$

$$K-N$$
 $N=N$
 $N=N$

$$\begin{array}{c|c}
O & NH_2 \\
O & NH_2 \\
SO_3H & CI \\
N & N \\
N & N \\
N & N \\
R_{16} & CI \\
CH_3 & N \\
R_{16} & CI \\
CH_{17})_v \\
R_{16} & CI \\
CH_{17})_v \\
R_{16} & CI \\
CH_{17})_v \\
CH_{17} & CI \\
CH_{18} & CI$$

verwendet, worin

R₃, R₄, R₈, R₉, R₁₂, R₁₃ und R₁₆ unabhängig voneinander Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C₁-C₄-Alkyl bedeuten,

R₅, R₁₀, R₁₄ und R₁₇ unabhängig voneinander Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Sulfo sind,

 $(R_6)_{0-2}$ und $(R_{11})_{0-2}$ unabhängig voneinander für 0, 1 oder 2 Substituenten ausgewählt aus der Gruppe C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_2 - C_4 -Alkanoylamino, Ureido, Sulfamoyl, Halogen, Sulfo und Carboxy stehen,

R₇ Amino oder N-Mono- oder N,N-Di-C₁-C₄-Alkylamino ist,

R₁₅ C₁-C₄-Alkyl, Carboxy oder gegebenenfalls durch Carboxy substituiertes C₁-C₄-Alkoxy bedeutet,

K einen Phenylrest bedeutet, der durch 0, 1, 2 oder 3 Substituenten ausgewählt aus der Gruppe C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Sulfamoyl, Carbamoyl, Halogen, Sulfo und Carboxy substituiert ist, oder für einen durch 1, 2 oder 3 Sulfogruppen substituierten Naphthylrest steht.

 Z_2 , Z_3 , Z_4 und Z_5 unabhängig voneinander die für Z_1 angegebenen Bedeutungen haben, q die Zahl 0 oder 1 ist, und

r, s, t und v unabhängig voneinander die Zahlen 0, 1 oder 2 sind.

Die Reste R₃, R₄, R₈, R₉, R₁₂, R₁₃ und R₁₆ sind als C₁-C₄-Alkylreste geradkettig oder verzweigt. Als Beispiele seien Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sek.-Butyl oder tert.-Butyl, vorzugsweise Methyl oder Ethyl, genannt. Die Alkylreste sind unsubstituiert oder können durch Hydroxy, Sulfo, Sulfato, Cyano oder Carboxy weitersubstituiert sein. Als Substituenten sind Hydroxy, Sulfo oder Sulfato, insbesondere Hydroxy oder Sulfato und ganz besonders Hydroxy bevorzugt. Bevorzugt sind die unsubstituierten Reste.

Als C₁-C₄-Alkyl kommen für R₅, R₆, R₁₀, R₁₁, R₁₄, R₁₅ und R₁₇ unabhängig voneinander z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl oder Isobutyl, vorzugsweise Methyl oder Ethyl und insbesondere Methyl, in Betracht.

Als C_1 - C_4 -Alkoxy kommen für R_5 , R_6 , R_{10} , R_{11} , R_{14} , R_{15} und R_{17} unabhängig voneinander z.B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, n-Butoxy, sek.-Butoxy, tert.-Butoxy oder Isobutoxy, vorzugsweise Methoxy oder Ethoxy und insbesondere Methoxy, in Betracht. Der Rest R_{15} ist gegebenenfalls durch Carboxy substituiert.

Als Halogen kommen für R_5 , R_6 , R_{10} , R_{11} , R_{14} und R_{17} unabhängig voneinander z.B. Fluor, Chlor oder Brom, vorzugsweise Chlor oder Brom und insbesondere Chlor, in Betracht.

Als C_2 - C_4 -Alkanoylamino kommen für R_6 und R_{11} unabhängig voneinander z.B. Acetylamino oder Propionylamino, insbesondere Acetylamino, in Betracht.

Als N-Mono- oder N,N-Di-C₁-C₄-Alkylamino kommen für R₇ z.B. Methylamino, Ethylamino, n-Propylamino, n-Butylamino, N,N-Dimethylamino oder N,N-Diethylamino, vorzugsweise Methylamino, Ethylamino, N,N-Dimethylamino oder N,N-Diethylamino und insbesondere Methylamino, Ethylamino oder N,N-Dimethylamino, in Betracht.

K als Phenylrest ist unsubstituiert oder durch 1, 2 oder 3 Substituenten ausgewählt aus der Gruppe C₁-C₄-Alkyl; z.B. Methyl oder Ethyl, vorzugsweise Methyl; C₁-C₄-Alkoxy, z.B. Methoxy oder Ethoxy, vorzugsweise Methoxy; Sulfamoyl, Carbamoyl, Halogen, z.B. Brom, Chlor oder Fluor, vorzugsweise Chlor; Sulfo und Carboxy substituiert.

K als Naphthylrest ist durch 1, 2 oder 3, vorzugsweise 1 oder 2 Sulfogruppen substituiert.

Bevorzugt bedeuten die Reste R₃, R₈ und R₁₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, insbesondere Wasserstoff.

Bevorzugt bedeuten die Reste R₄, R₉, R₁₃ und R₁₆ unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, insbesondere Wasserstoff.

In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bedeuten die Reste R_4 , R_9 , R_{13} und R_{16} unabhängig voneinander Ethyl.

Für die Reste R_5 , R_{10} , R_{14} und R_{17} gelten unabhängig voneinander die oben für R_2 angegebenen Bevorzugungen.

Bevorzugt bedeuten R_6 und R_{11} unabhängig voneinander C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_2 - C_4 -Alkanoylamino, Ureido, Sulfo oder Carboxy, insbesondere C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_2 - C_4 -Alkanoylamino, Ureido oder Sulfo.

Besonders bevorzugt bedeutet R₆ eine Sulfogruppe.

Besonders bevorzugt steht R₁₁ für einen Ureido- oder einen C₂-C₄-Alkanoylaminorest; insbesondere für einen C₂-C₄-Alkanoylaminorest.

Bevorzugt bedeutet R₇ Amino.

Bevorzugt ist K ein durch 1, 2 oder 3 Substituenten ausgewählt aus der Gruppe C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen und Sulfo, insbesondere Halogen und Sulfo, substituierter Phenylrest.

 Z_2 , Z_3 und Z_4 haben unabhängig voneinander die oben für Z_1 angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen.

Im Reaktivfarbstoff der Formel (7) ist Z₅ bevorzugt ein Rest der Formel (2a) oder (2b), insbesondere der Formel (2b), worln für die Variablen die zuvor angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten.

Bevorzugt ist q die Zahl 0.

Für r, s, t und v kommen unabhängig voneinander die oben für n angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen in Betracht.

Besonders bevorzugt ist das erfindungsgemässe Verfahren, worin der Reaktivfarbstoff der Formel (1) ein Reaktivfarbstoff der Formel (1a) ist, worin Z_1 die oben angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen hat und Z_1 sowie die

Sulfogruppe vorzugsweise wie oben angegeben gebunden sind.

Bevorzugt ist das erfindungsgemässe Verfahren, worin im Reaktivfarbstoff der Formel (4) R_3 , R_4 und R_5 jeweils Wasserstoff, R_6 eine Sulfogruppe, R_7 Amino, Z_2 einen Rest der Formel (2a), worin Y Vinyl ist, und q und r jeweils die Zahl 0 bedeuten.

Bevorzugt ist das erfindungsgemässe Verfahren, worin im Reaktivfarbstoff der Formel (5) R_8 , R_9 und R_{10} jeweils Wasserstoff, R_{11} eine Acetylaminogruppe, Z_3 einen Rest der Formel (2a), worin Y Vinyl ist, und s die Zahl 0 bedeuten und die Naphthyldiazokomponente 2 Sulfogruppen hat.

Bevorzugt ist das erfindungsgemässe Verfahren, worin im Reaktivfarbstoff der Formel (6) R_{12} , R_{13} und R_{14} jeweils Wasserstoff, R_{15} Methyl, Z_4 einen Rest der Formel (2a), worin Y Vinyl ist, und t die Zahl 0 bedeuten und K für einen 2,5-Dichlor-4-Sulfophenylrest steht.

Bevorzugt ist das erfindungsgemässe Verfahren, worin im Reaktivfarbstoff der Formel (7) R_{16} und R_{17} jeweils Wasserstoff, Z_5 einen Rest der Formel (2b), worin Y Vinyl und k die Zahl 2 ist, und v die Zahl 0 bedeuten.

Eine besondere Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass man

mindestens einen Reaktivfarbstoff der Formel (1) zusammen mit einem Reaktivfarbstoff der Formel (6) verwendet, worin für R_1 , R_2 , R_{12} , R_{13} , R_{14} , R_{15} , K, Z_1 , Z_4 , m, n und t die oben angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten.

In der vorbezeichneten Ausführungsform werden brillante Grüntöne erhalten, die kaum Catalytic Fading aufweisen.

Die Reaktivfarbstoffe der Formeln (4), (5), (6) und (7) sind bekannt oder können in Analogie zu bekannten Verbindungen hergestellt werden.

Die im erfindungsgemässen Reaktivfarbstoff der Formel (1) und in den Reaktivfarbstoffen der Formeln (4), (5), (6) und (7) enthaltenen Sulfogruppen liegen jeweils entweder in Form ihrer freien Säure oder vorzugsweise als deren Salze vor. Als Salze kommen beispielsweise die Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze, Salze eines organischen Amins oder Mischungen davon in Betracht. Als Beispiele seien Natrium-, Lithium-, Kalium- oder Ammoniumsalze, das Salz des Mono-, Di- oder Triethanolamins oder Na/Li- oder Na/Li/NH₄-Mischsalze genannt.

Die erfindungsgemässen Reaktivfarbstoffe der Formel (1) und die Reaktivfarbstoffe der Formeln (4), (5), (6) und (7) können weitere Zusätze wie z.B. Kochsalz oder Dextrin enthalten.

Das erfindungsgemässe Verfahren sowie die Reaktivfarbstoffe der Formel (1) können nach den üblichen Färbe- bzw. Druckverfahren angewendet werden. Die Färbeflotten oder Druckpasten können ausser Wasser und den Farbstoffen weitere Zusätze, beispielsweise Netzmittel, Antischaummittel, Egalisiermittel oder die Eigenschaft des Textilmaterials beeinflussende Mittel wie z.B. Weichmachungsmittel, Zusätze zum Flammfestausrüsten oder schmutz-, wasser- und öl-abweisende Mittel sowie wasserenthärtende Mittel und natürliche oder synthetische Verdicker, wie z.B. Alginate und Celluloseäther, enthalten.

Die Mengen, in denen die einzelnen Farbstoffe in den Färbebädern oder Druckpasten verwendet werden, können je nach der gewünschten Farbtiefe in weiten Grenzen schwanken, im allgemeinen haben sich Mengen von 0,01 bis 15 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Färbegut bzw. die Druckpaste, als vorteilhaft erwiesen.

Bei Teppichgeweben sind Druckverfahren, wie z.B. der Displacementdruck oder das Spacedyeing von Bedeutung.

Bevorzugt ist das Färben, welches insbesondere nach dem Ausziehverfahren durchgeführt wird und beim Teppichfärben auch nach dem kontinuierlichen Verfahren erfolgen kann.

Vorzugsweise färbt man synthetische Polyamidfasern bei einem pH-Wert von 2 bis 7, insbesondere 2,5 bis 5,5 und ganz besonders von 2,5 bis 4. Das Flottenverhältnis kann innerhalb eines weiten Bereichs gewählt werden, z.B. von 1:5 bis 1:50, vorzugsweise 1:5 bis 1:30. Vorzugsweise färbt man bei einer Temperatur von 80 bis 130°C, insbesondere 85 bis 120°C.

Zur Erhöhung der Nassechtheiten von gefärbten, synthetischen Polyamidfasern kann, zur Entfernung von allfällig nicht fixierten Farbstoffs, eine Nachbehandlung bei einem pH-Wert von z.B. 7 bis 12, insbesondere 7 bis 9, und einer Temperatur von z.B. 30 bis 100°C, insbesondere von 50 bis 80°C, durchgeführt werden. In vorteilhafter Weise kann bei intensiven Farbtönen, z.B. bei sehr tiefen Färbungen, insbesondere auf Fasermischungen, der nicht fixierte Farbstoff reduktiv, durch Zusatz eines Reduktionsmittels ins alkalische Nachbehandlungsbad, z.B. Hydrosulfit, wie beispielsweise Natriumhydrosulfit, entfernt werden. Die im Fasermaterial fixierten Anteile des Farbstoffs werden durch die Behandlung nicht angegriffen. Das Reduktionsmittel setzt man vorteilhaft in einer Menge von z.B. 0,1 bis 6 Gew-%, insbesondere 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Nachbehandlungsbades, zu.

Die in dem erfindungsgemässen Verfahren verwendeten Reaktivfarbstoffe zeichnen sich durch gleichmässigen Farbaufbau, gutes Aufzieh- und Fixierverhalten, gute Nuancenkonstanz auch in verschiedenen Konzentrationen, gute Echtheiten sowie insbesondere durch sehr gute Kombinierbarkeit aus. Die in dem erfindungsgemässen Verfahren verwendeten Reaktivfarbstoffe eignen sich in vorteilhafter Weise zur Metamerie-Kontrolle, d.h. zwei bei Tageslicht übereinstimmende Nuancen stimmen auch in anderem Licht, z.B. Kunstlicht, überein.

Synthetische Polyamidfasermaterialien, die sich erfindungsgemäss Färben oder Bedrucken lassen, sind z.B. Polyamid-6 (Poly-ε-caprolactam), Polyamid-6,6 (Polyhexamethylenadipin-säureamid), Polyamid-7, Polyamid-6,12 (Polyhexamethylendodecansäureamid), Polyamid-11 oder Polyamid-12, Copolyamiden mit Polyamid-6,6 oder Polyamid-6, wie z.B. Polymere aus Hexamethylendiamin, ε-Caprolactam und Adipinsäure und Polymere aus Adipinsäure,

Hexamethylendiamin und Isophthalsäure oder aus Adipinsäure, Hexamethylendiamin und 2-Methylpentamethylendiamin oder 2-Ethyltetramethylendiamin, und ferner Mischgewebe oder -Garne aus synthetischem Polyamid und Wolle.

Das erfindungsgemässe Verfahren sowie die erfindungsgemässen Reaktivfarbstoffe eignen sich vorteilhaft auch zum Färben oder Bedrucken von Mikrofasern aus synthetischen Polyamiden. Unter Mikrofasern versteht man Fasermaterialien, die aus Fäden mit einer individuellen Fadenfeinheit unterhalb von 1 denier (1,1 dTex) aufgebaut sind. Solche Mikrofasern sind bekannt und werden üblicherweise durch Schmelzspinnen hergestellt.

Das genannte Textilmaterial kann dabei in den verschiedensten Verarbeitungsformen vorliegen, wie z.B. als Faser, Garn, Gewebe oder Gewirke und in Form von Teppichen.

Es werden egale Färbungen mit guten Allgemeinechtheiten, insbesondere guter Reib-, Nass-, Nassreib- und Lichtechtheit erhalten.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben, Teile sind Gewichtsteile, die Prozentangaben beziehen sich auf Gewichtsprozente, sofern nicht anders vermerkt. Gewichtsteile stehen zu Volumenteilen im Verhältnis von Kilogramm zu Liter.

Beispiel 1:

a) 4,7 Teile Cyanurchlorid werden innerhalb von 10 bis 15 Minuten bei einer Temperatur von 0 bis 2°C in 47 Teilen Eis, 23 Teilen Wasser und 0,025 Teilen Na₂HPO₄ x 12H₂O suspendiert. Anschliessend wird innerhalb von 45 Minuten bei einer Temperatur von 0 bis 2°C eine Lösung von 12 Teilen einer Verbindung der Formel

in 150 Teilen Wasser und 18,1 Teilen einer wässrigen, 2-normalen Natriumhydroxidlösung zudosiert, wobei der pH durch Zugabe wässriger, 2-normaler Natriumhydroxidlösung bei einem Wert von 5 gehalten wird. Es wird 40 Minuten bei einer Temperatur von 0 bis 2°C nachgerührt. Man erhält eine Lösung, welche die in Form der freien Säure angegebene Verbindung der Formel

enthält.

b) 8,2 Teile einer Verbindung der Formel

werden in 140 Teilen Wasser gelöst. Die so erhaltene Lösung lässt man innerhalb von 45 Minuten zu der gemäss a) erhaltenen, auf eine Temperatur von 0 bis 2°C abgekühlten Lösung tropfen. Während der Zugabe wird der pH mittels wässriger, 2-normaler Natriumhydroxidlösung bei einem Wert von 6 gehalten. Es wird über Nacht bei einer Temperatur von 0 bis 2°C und einem pH-Wert von 6 nachgerührt. Zur Überführung der β-Sulfatoethylsulfonyl- in die Vinylform wird der pH-Wert mit 2-normaler Natriumhydroxidlösung auf 10 gestellt und 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird anschliessend mit verdünnter Salzsäure neutral gestellt und nach Zugabe von Natriumchlorid eine Stunde im Eisbad nachgerührt. Der ausgefallene Farbstoff wird abfiltriert, mit wässriger Natriumchloridlösung gewaschen und bei einer Temperatur von 40°C getrocknet. Man erhält einen Farbstoff, welcher in Form der freien Säure der Verbindung der Formel

$$\begin{array}{c} O & NH_2 \\ \hline \\ O & HN \\ \hline \\ O & HN \\ \hline \\ O & N \\ \hline \\ N & N \\ \hline \\ N & N \\ \hline \\ N & N \\ \hline \\ CH_2CH_3 \\ \end{array}$$
 (101)

entspricht. Der Farbstoff der Formel (101) färbt Wolle und synthetisches Polyamidfasermaterial in blauen Farbtönen.

Beispiele 2 bis 5:

In analoger Weise zu den Angaben in Beispiel 1 können die Farbstoffe der Formeln

3

CI

CONH-(
$$CH_2$$
)₂- SO_2 - $CH=CH_2$

(103)

HO₃S

N

N

N

CH₂CH₃

erhalten werden, welche Wolle und synthetisches Polyamid in brillant blauen Farbtönen färben.

Färbevorschrift I:

Man färbt 10 Teile Polyamid-6.6-Fasermaterial (Helankatrikot) in 500 Teilen einer wässrigen Flotte, die 2 g/l Ammoniumacetat enthält und mit Essigsäure auf pH 5 gestellt wird. Der Anteil des Farbstoffs gemäss Beispiel 1 beträgt 0,8 % bezogen auf das Fasergewicht. Die Färbedauer bei einer Temperatur von 98°C beträgt 30 bis 90 Minuten. Das gefärbte Fasermaterial wird anschliessend herausgenommen und wie üblich gewaschen und getrocknet. Man erhält eine brillant blaue Färbung mit sehr guten Echtheiten.

Färbevorschrift II:

10 Teile Wollstrickgarn werden bei 30°C in ein Färbebad eingerührt, das auf 100 Teile Wasser 0,8 Teile des Farbstoffs gemäss Beispiel 1, 0,5 Teile Natriumsulfat und 2 Teile Natriumacetat enthält und mit Essigsäure (80%) auf einen pH-Wert von 4,5 gestellt ist. Die Flotte wird im Verlauf von 45 Minuten zum Sieden gebracht und während weiteren 45 bis 70 Minuten bei Kochtemperatur gehalten. Daraufhin wird das Färbegut herausgenommen, mit

kaltem Wasser gründlich gespült und getrocknet. Man erhält eine brillant blaue Färbung mit sehr guten Echtheiten.

Verfahrensbeispiel 1:

Ein Polyamid-6,6-Teppichgewebe wird kontinuierlich aus einem Färbebad gefärbt, welches auf 1000 Teile des Färbebads

0,46 Teile des blaufärbenden Farbstoffs der Formel (101),

0,28 Teile des rotfärbenden Farbstoffs der Formel

0,8 Teile des gelbfärbenden Farbstoffs der Formel

$$HO_3S$$
 $H_3C-CO-NH$
 $N=N$
 N

und weiterhin 1,0 Teile eines handelsüblichen Verdickungsmittels, 3,0 Teile eines handelsüblichen Frostschutzmittels, 1,0 Teile eines nicht-ionischen Netzmittels und die erforderliche Menge Zitronensäure enthält, so dass der pH des Färbebads 5,5 beträgt. Das Teppichgewebe wird anschliessend für 5 Minuten bei 100°C im Wasserdampf fixiert, in üblicher Weise gewaschen und getrocknet. Das Teppichgewebe zeichnet sich durch eine gleichmässige, dunkelbraune Färbung von guten Echtheiten aus.

<u>Verfahrensbeispiele 2 und 3:</u> Verfährt man wie in Verfahrensbeispiel 1 angegeben, verwendet jedoch anstelle von 0,46 Teilen des blaufärbenden Farbstoffs der Formel (101), 0,28 Teilen des rotfärbenden Farbstoffs der Formel (106) und 0,8 Teilen des gelbfärbenden

Farbstoffs der Formel (107) die in der folgenden Tabelle 1 in Spalte 2 angegebenen Reaktivfarbstoffe in den dort angegebenen Mengen, so werden ebenfalls braune Färbungen erhalten, die sich durch gute Egalitäten und gute Echtheiten auszeichnen.

Tabelle 1

Bsp. Farbstoffe

- 2 0,40 Teile des blaufärbenden Farbstoffs der Formel (101),
- 0,45-Teile des rotfärbenden Farbstoffs der Formel (106) und
 - 0,70 Teile des gelbfärbenden Farbstoffs der Formel

HOS—
$$CI$$
 $N=N$
 N

0,20 Teile des blaufärbenden Farbstoffs der Formel (101),
 0,20 Teile des blaufärbenden Farbstoffs der Formel

$$\begin{array}{c} O & NH_2 \\ SO_3H \\ CH_3 & H \\ N \\ N \\ CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ CI \\ SO_3H \end{array}$$

$$\begin{array}{c} CO-NH-CH_2CH_2-SO_2-CH=CH_2 \\ N \\ N \\ N \\ CI \\ SO_3H \\ \end{array}$$

$$(109)$$

0,45 Teile des rotfärbenden Farbstoffs der Formel (101) und

0,42 Teile des gelbfärbenden Farbstoffs der Formel (108)

<u>Verfahrensbeispiel 4:</u> 100 kg texturiertes Polyamid-6,6-Trikot werden in einem Färbeapparat mit 2000 l Flotte, welche 4 kg Essigsäure, 0,5 kg Netzmittel, 1 kg eines Egalisiermittels

enthält während 10 min bei 40°C behandelt. Der pH der Flotte beträgt 3,4. Danach werden, vorgelöst in einer geringen Menge Wasser, 430 g des Farbstoffes der Formel (101) und 440 g des Farbstoffs der Formel (108) zugegeben.

Das zu färbende Material wird in der Färbeflotte 5 min bei 40°C behandelt und dann mit einer Aufheizrate von 1 °C/min auf 98°C erwärmt und dort 60 min gefärbt. Die Färbung wird wie üblich fertiggestellt. Man erhält eine brillant grüne, egale Färbung mit sehr guten Echtheitseigenschaften.

Verfahrensbeispiel 5: 70 kg eines Gewebes aus Polyamid-6,6-Microfaser werden in einem Färbeapparat mit 1500 l Flotte, welche 3 kg Ameisensäure, 0,4 kg Netzmittel, 0,7 kg eines Egalisiermittels enthält während 10 min bei 40°C behandelt. Der pH der Flotte beträgt 2,9. Dannach werden, vorgelöst in einer geringen Menge Wasser, 700 g des Farbstoffes der Formel (107), 1300 g des Farbstoffs der Formel (106) und 430 g des Farbstoffs der Formel (101) zugegeben. Das zu färbende Material wird in der Färbeflotte 5 min bei 40°C behandelt und dann mit einer Aufheizrate von 1°C/min auf 110°C erwärmt und dort 60 min gefärbt. Nach dem Färben wird eine alkalische Nachbehandlung zur Verbesserung der Nassechtheiten angeschlossen. Dazu wird auf frischem Bad, das 2 g/l Soda enthält und einen pH von 9,2 aufweist, die Färbung 20 min bei 60°C behandelt. Dann wird wie üblich gespült und fertiggestellt. Man erhält eine egale Färbung mit ausgezeichneten Echtheitseigenschaften.

<u>Verfahrensbeispiel 6:</u> Es wird wie in Verfahrensbeispiel 4 beschrieben verfahren, wobei die alkalische Nachbehandlung jedoch bei 70°C anstatt bei 60°C durchgeführt wird.

<u>Verfahrensbeispiel 7:</u> Es wird wie in Verfahrensbeispiel 4 beschrieben verfahren, wobei jedoch die alkalische Nachbehandlung in einem Bad durchgeführt wird, das 5 g/l Soda und 5 g/l Hydrosulfit enthält. Die Färbung wird 20 min bei 70°C mit diesem Bad behandelt.

Verfahrensbeispiel 8 (Space dyeing):

Ein Teppich aus Polyamid-6-Garn wird zunächst mit einer Flotte geklotzt, die auf 1000 Teile der Flotte die nachfolgend angegebenen Komponenten enthält:

0,008 Teile des blaufärbenden Farbstoffs der Formel (101),

0,003 Teile des rotfärbenden Farbstoffs der Formel (106),

0,01 Teile des gelbfärbenden Farbstoffs der Formel (107),

3,00 Teile eines handelsüblichen Verdickungsmittels,

2,00 Teile eines handelsüblichen, nicht-ionischen Netzmittels,

1,00 Teile eines handelsüblichen Frostschutzmittels, wobei

der pH mit der erforderlichen Menge Zitronensäure auf 5 eingestellt wird.

Anschliessend wird der gefärbte Teppich teilweise mit einer Druckpaste bedruckt, die auf

1000 Teile der Druckpaste die nachfolgend angegebenen Komponenten enthält:

0,50 Teile des blaufärbenden Farbstoffs der Formel (101),

0,50 Teile des rotfärbenden Farbstoffs der Formel (106),

15,0 Teile eines handelsüblichen Verdickungsmittels,

2,00 Teile eines handelsüblichen, nicht-ionischen Netzmittels,

1,00 Teile eines handelsüblichen Frostschutzmittels, wobei

der pH mit der erforderlichen Menge Zitronensäure auf 5 eingestellt wird.

Der gefärbte und teilweise bedruckte Teppich wird dann mit gesättigtem Wasserdampf 5 Minuten bei 100°C behandelt, in üblicher Weise gewaschen und getrocknet. Auf diese Weise wird ein Teppich erhalten, welcher rot bedruckte Bereiche auf einem beigefarbenen Hintergrund aufweist, die sich durch eine gute Egalität mit guten Echtheitseigenschaften auszeichnen.

<u>Verfahrensbeispiel 9 (Kontinuierliches Färben):</u> Ein Teppich aus Polyamid-6,6-Garn wird mit einer Flotte kontinuierlich gefärbt, die auf 1000 Teile der Flotte die nachfolgend angegebenen Komponenten enthält:

0,46 Teile des blaufärbenden Farbstoffs der Formel (101),

0,28 Teile des rotfärbenden Farbstoffs der Formel (106),

0,8 Teile des gelbfärbenden Farbstoffs der Formel (107),

1,00 Teile eines handelsüblichen Verdickungsmittels,

1,00 Teile eines handelsüblichen, nicht-ionischen Netzmittels,

3,00 Teile eines handelsüblichen Frostschutzmittels, wobei

der pH mit der erforderlichen Menge Zitronensäure auf 5,5 eingestellt wird. Das gefärbte Teppichgewebe wird anschliessend mit gesättigtem Wasserdampf 5 Minuten bei 100°C behandelt, in üblicher Weise gewaschen und getrocknet. Der auf diese Weise erhaltene Teppich zeichnet sich durch eine egale dunkelbraune Färbung mit sehr guten Echtheitseigenschaften aus.

Verfahrensbeispiel 10 (Displacementdruck):

Ein Teppich aus Polyamid-6,6-Garn wird zunächst mit verschiedenen Druckpasten bedruckt, welche die nachfolgend angegebenen Komponenten zum Teil in variierenden Mengen x, y und z enthalten:

- x Teile Tectilon® Gelb 3R (Ciba Specialty Chemicals),
- y Teile Tectilon® Rot 2B (Ciba Specialty Chemicals),
- z Teile Tectilon® Blau 4R-01 (Ciba Specialty Chemicals),
- x steht z.B. für 1,05, y für 0,34 und z für 1,01,
- 15,0 Teile eines handelsüblichen Verdickungsmittels,
- 10,0 Teile Lyoprint® MP
- 2,00 Teile eines handelsüblichen, nicht-ionischen Netzmittels,
- 1,00 Teile eines handelsüblichen Frostschutzmittels, wobei der pH mit der erforderlichen Menge Zitronensäure auf 4 eingestellt wird.

Anschliessend wird der bedruckte Teppich mit einer Flotte gefärbt, die auf 1000 Teile der Flotte die nachfolgend angegebenen Komponenten enthält (Die Flottenaufnahme beträgt 350%):

- 1,90 Teile des blaufärbenden Farbstoffs der Formel (101),
- 0,62 Teile des rotfärbenden Farbstoffs der Formel (106),
- 1,26 Teile des gelbfärbenden Farbstoffs der Formel (107),
- 1,00 Teile eines handelsüblichen Verdickungsmittels,
- 2,00 Teile eines handelsüblichen, nicht-ionischen Netzmittels,
- 2,00 Teile eines handelsüblichen Frostschutzmittels, wobei

der pH mit der erforderlichen Menge Zitronensäure auf 5,5 eingestellt wird.

Der Teppich wird dann mit gesättigtem Wasserdampf 5 Minuten bei 100°C behandelt, in üblicher Weise gewaschen und getrocknet. Auf diese Weise wird ein Teppich erhalten, welcher bunte Bereiche auf einem dunkel-violetten Hintergrund aufweist, die sich durch eine gute Egalität mit guten Echtheitseigenschaften auszeichnen.

Patentansprüche

1. Reaktivfarbstoffe der Formel

worin

R₁ unsubstituiertes oder gegebenenfalls substituiertes C₁-C₄-Alkyl bedeutet,

R₂ Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Sulfo ist,

Z₁ für einen Rest der Formel

-SO ₂ -Y	(2a),
-CO-NH-(CH ₂) _k -SO ₂ -Y	(2b),
-NH-CO-CH(Hal)-CH₂-Hal	(2c) oder
-NH-CO-C(Hal)=CH₂	(2d)

steht, worin

Hal Chlor oder Brom bedeutet,

Y Vinyl oder einen Rest -CH2CH2-U steht und U eine alkalisch abspaltbare Gruppe ist,

k die Zahl 2, 3, 4, 5 oder 6 bedeutet,

n die Zahl 0, 1 oder 2 ist, und

m für die Zahl 0 oder 1 steht.

- 2. Reaktivfarbstoffe gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
- R₁ Methyl oder Ethyl, vorzugsweise Ethyl bedeutet.
- 3. Reaktivfarbstoffe gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass
- Z₁ für einen Rest der Formel (2a) steht, worin Y Vinyl bedeutet.

- 4. Reaktivfarbstoffe gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass m die Zahl 1 und n die Zahl 0 sind.
- 5. Verfahren zur Herstellung eines Reaktivfarbstoffs der Formel (1), dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel

$$\begin{array}{c} O & NH_2 \\ \hline \\ O & HN \\ \hline \\ O & HN \\ \hline \\ (HO_3S)_m \end{array}$$
 (2)

und eine Verbindung der Formel

$$H = Z_1$$

$$R_2 = Z_1$$

$$R_3 = Z_1$$

$$R_4 = Z_1$$

$$R_4 = Z_1$$

$$R_5 = Z_1$$

$$R_5 = Z_1$$

$$R_7 = Z_1$$

$$R_7 = Z_1$$

$$R_7 = Z_1$$

$$R_7 = Z_1$$

mit Cyanurchlorid umsetzt, wobei für R_1 , R_2 , Z_1 , m und n die Bedeutungen gemäss Anspruch 1 gelten.

- 6. Verwendung von Reaktivfarbstoffen gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4 bzw. der gemäss Anspruch 5 erhaltenen Reaktivfarbstoffe zum Färben oder Bedrucken von hydroxylgruppenhaltigen oder stickstoffhaltigen Fasermaterialien.
- 7. Verwendung gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man natürliche oder synthetische Polyamidfasermaterialien, insbesondere synthetische Polyamidfasermaterialien, färbt oder bedruckt.
- 8. Verfahren zum Färben oder Bedrucken von hydroxylgruppenhaltigen oder stickstoffhaltigen Fasermaterialien, worin man mindestens einen Reaktivfarbstoff der Formel

worin

R₁ unsubstituiertes oder gegebenenfalls substituiertes C₁-C₄-Alkyl bedeutet,

R₂ Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Sulfo ist,

Z₁ für einen Rest der Formel

-SO ₂ -Y	(2a),
-CO-NH-(CH ₂) _k -SO ₂ -Y	(2b),
-NH-CO-CH(Hal)-CH₂-Hal	(2c) oder
-NH-CO-C(Hai)=CH₂	(2d)

steht, worin

Hal Chlor oder Brom bedeutet,

Y Vinyl oder einen Rest -CH₂CH₂-U steht und U eine alkalisch abspaltbare Gruppe ist,

k die Zahl 2, 3, 4, 5 oder 6 bedeutet,

n die Zahl 0, 1 oder 2 ist, und

m für die Zahl 0 oder 1 steht; zusammen mit

mindestens einem Reaktivfarbstoff ausgewählt aus der Gruppe der Formeln

$$N = N - \left(\frac{R_{10}}{R_{11}} \right)_{0.2} = \frac{R_{10}}{R_{10}}$$

$$(5).$$

$$K-N$$
 $N=N$
 $N=N$

$$\begin{array}{c|c}
O & NH_2 \\
O & NH_2 \\
SO_3H & CI \\
N & N \\
N$$

verwendet, worin

 R_3 , R_4 , R_8 , R_9 , R_{12} , R_{13} und R_{16} unabhängig voneinander Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl bedeuten,

 R_5 , R_{10} , R_{14} und R_{17} unabhängig voneinander Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder Sulfo sind,

 $(R_6)_{0\cdot 2}$ und $(R_{11})_{0\cdot 2}$ unabhängig voneinander für 0, 1 oder 2 Substituenten ausgewählt aus der Gruppe C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_2 - C_4 -Alkanoylamino, Ureido, Sulfamoyl, Halogen, Sulfo und Carboxy stehen,

R₇ Amino oder N-Mono- oder N,N-Di-C₁-C₄-Alkylamino ist,

 R_{15} C_1 - C_4 -Alkyl, Carboxy oder gegebenenfalls durch Carboxy substituiertes C_1 - C_4 -Alkoxy bedeutet,

K einen Phenylrest bedeutet, der durch 0, 1, 2 oder 3 Substituenten ausgewählt aus der Gruppe C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Sulfamoyl, Carbamoyl, Halogen, Sulfo und Carboxy substituiert ist, oder für einen durch 1, 2 oder 3 Sulfogruppen substituierten Naphthylrest steht,

 Z_2 , Z_3 , Z_4 und Z_5 unabhängig voneinander die für Z_1 angegebenen Bedeutungen haben, q die Zahl 0 oder 1 ist, und

- r, s, t und v unabhängig voneinander die Zahlen 0, 1 oder 2 sind.
- 9. Verfahren gemäss Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens einen Reaktivfarbstoff der Formel (1) zusammen mit einem Reaktivfarbstoff der Formel (6) verwendet, worin R₁, R₂, R₁₂, R₁₃, R₁₄, R₁₅, K, Z₁, Z₄, m, n und t die unter Anspruch 8 angegebenen Bedeutungen haben.
- 10. Verfahren gemäss Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass man natürliche oder synthetische Polyamidfasermaterialien, insbesondere synthetische Polyamidfasermaterialien, färbt oder bedruckt.

Zusammenfassung

Reaktivfarbstoffe der Formel

worin

R₁ unsubstituiertes oder gegebenenfalls substituiertes C₁-C₄-Alkyl bedeutet,

R₂ Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Sulfo ist,

Z₁ für einen Rest der Formel

-SO ₂ -Y	(2a),
-CO-NH-(CH ₂) _k -SO ₂ -Y	(2b),
-NH-CO-CH(Hal)-CH₂-Hal	(2c) oder
-NH-CO-C(Hal)=CH₂	(2d)

steht, worin

Hal Chlor oder Brom bedeutet,

Y Vinyl oder einen Rest -CH₂CH₂-U steht und U eine alkalisch abspaltbare Gruppe ist, k die Zahl 2, 3, 4, 5 oder 6 bedeutet,

n die Zahl 0, 1 oder 2 ist, und

m für die Zahl 0 oder 1 steht,

eignen sich zum Färben oder Bedrucken von cellulosehaltigen Fasermaterialien, vorzugsweise von natürlichen oder synthetischen Polyamidfasermaterialien, und ergeben bei hoher färberischer Ausbeute Färbungen und Drucke mit guten Echtheitseigenschaften.

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

□ BLACK BORDERS
□ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
□ FADED TEXT OR DRAWING
□ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
□ SKEWED/SLANTED IMAGES
□ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
□ GRAY SCALE DOCUMENTS
□ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
□ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

☐ OTHER: _____

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.